



(WO/2002/050210) LIGHT ABSORBING AGENT

[Biblio. Data](#) [Description](#) [Claims](#) [National Phase](#) [Notices](#) [Documents](#)

Latest bibliographic data on file with the International Bureau



Pub. No.: WO/2002/050210 International Application No.: PCT/JP2001/011107
Publication Date: 27.06.2002 International Filing Date: 18.12.2001

IPC: G11B 7/247 (2006.01), G11B 7/249 (2006.01)

Applicants: KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO [JP/JP]; 2-3, Shimoishii 1-chome Okayama-shi, Okayama 700-0907 (JP) (All Except US).
KOYAMA, Yoshinori [JP/JP]; (JP) (US Only).
AIZAWA, Yasushi [JP/JP]; (JP) (US Only).
KAWATA, Toshio [JP/JP]; (JP) (US Only).
YASUI, Shigeo [JP/JP]; (JP) (US Only).

Inventors: KOYAMA, Yoshinori; (JP).
AIZAWA, Yasushi; (JP).
KAWATA, Toshio; (JP).
YASUI, Shigeo; (JP).

Priority Data: 2000-385772 19.12.2000 JP
2001-287233 20.09.2001 JP

Title: LIGHT ABSORBING AGENT

Abstract: A light absorbing agent which comprises a first polymethine coloring matter having a monomethine chain or a polymethine chain within the molecule thereof and an organic metal complex anion as a gegen ion, a second polymethine coloring matter having a monomethine chain or a polymethine chain within the molecule thereof and an anion other than an organic metal complex anion as a gegen ion, and a formazan metal complex; an optical recording medium using the light absorbing agent; and a method for preparing the optical recording medium which comprises a step of forming a uniform thin film containing the light absorbing agent on a substrate. The light absorbing agent exhibits excellent electric characteristics when used in an organic optical recording medium.

Designated States: JP, KR, US.
European Patent Office (EPO) (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Publication Language: Japanese (JA)

Filing Language: Japanese (JA)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 6 月 27 日 (27.06.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/50210 A1

- (51) 国際特許分類: **C09K 3/00**, [JP/JP]; 干 700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 Okayama (JP).
B41M 5/26, G11B 7/26, 7/24
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/11107 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小山恵範 (KOYAMA, Yoshinori) [JP/JP]. 相澤 恭 (AIZAWA, Yasushi) [JP/JP]. 河田敏雄 (KAWATA, Toshio) [JP/JP]. 安井茂男 (YASUI, Shigeo) [JP/JP]; 干 700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社 林原生物化学研究所内 Okayama (JP).
- (22) 国際出願日: 2001 年 12 月 18 日 (18.12.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000-385772 2000 年 12 月 19 日 (19.12.2000) JP
特願 2001-287233 2001 年 9 月 20 日 (20.09.2001) JP
- (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 林原生物化学研究所 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO)
添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: LIGHT ABSORBING AGENT

(54) 発明の名称: 光吸収剤

(57) Abstract: A light absorbing agent which comprises a first polymethine coloring matter having a monomethine chain or a polymethine chain within the molecule thereof and an organic metal complex anion as a gegen ion, a second polymethine coloring matter having a monomethine chain or a polymethine chain within the molecule thereof and an anion other than an organic metal complex anion as a gegen ion, and a formazan metal complex; an optical recording medium using the light absorbing agent; and a method for preparing the optical recording medium which comprises a step of forming a uniform thin film containing the light absorbing agent on a substrate. The light absorbing agent exhibits excellent electric characteristics when used in an organic optical recording medium.

(57) 要約:

有機系光記録媒体において優れた電気特性を発揮する光吸収剤とその用途を提供することを課題とし、有機金属錯体アニオンを対イオンとし、分子内にモノメチン鎖又はポリメチン鎖を有する第一のポリメチン系色素と、有機金属錯体アニオン以外のアニオンを対イオンとし、分子内にモノメチン鎖又はポリメチン鎖を有する第二のポリメチン系色素と、ホルマザン金属錯体とを含んでなる光吸収剤と、その光吸収剤を用いる光記録媒体、さらには、基板上に斯かる光吸収剤を含む均一な薄膜を形成する工程を経由する光記録媒体の製造方法を提供することによって上記の課題を解決する。



WO 02/50210 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

光吸収剤

5 技術分野

この発明は光吸収剤に関するものであり、とりわけ、光記録媒体において有用な光吸収剤に関するものである。

背景技術

- 10 マルチメディア時代の到来に伴い、CD-R（コンパクトディスクを利用する追記型メモリ）やDVD-R（デジタルビデオディスクを利用する追記型メモリ）などの光記録媒体が脚光を浴びている。光記録媒体は、テルル、セレン、ロジウムなどの無機物を用いて記録層を構成する無機系光記録媒体と、有機色素化合物を主体とする光吸収剤により記録層を構成する有機系光記録媒体に大別することができる。
- 15

- このうち、有機系光記録媒体は、通常、ポリメチン系色素を2，2，3，3-テトラフルオロ-1-プロパノール（以下、「TFP」と略記する。）などの有機溶剤に溶解し、溶液をポリカーボネートの基板に塗布し、乾燥して記録層を形成した後、金、銀、銅などの金属による反射層及び紫外線硬化樹脂などによる保護層を順次密着させて形成することによって作製される。有機系光記録媒体は、無機系のものと比較して、人工光や自然光などの環境光によって記録層が変化し易いという欠点はあるものの、光吸収剤を溶液にして直接基板へ塗布することによって記録層を構成し得ることから、光記録媒体を低廉に作製できる利点がある。加えて、有機系光記録媒体は、有機物を主体に構成されるので、湿気や海水にさらされる環境下でも腐食し難い利点があることと、有機系光記録媒
- 20
- 25

体の一種である熱変形型光記録媒体の出現によって、所定のフォーマットで光記録媒体に記録された情報を市販の読取専用装置を用いて読み取れるようになったことから、今や廉価な光記録媒体の主流になりつつある。

5 有機系光記録媒体における緊急の課題は、マルチメディア時代に対応するためのさらなる高密度化である。現在、斯界において鋭意推進されている高密度化の研究は、主として、情報の書込に用いるレーザー光の波長をGaAlAs系半導体レーザーによる現行の775乃至795nmから700nm以下に短波長化することを目指している。しかしながら、
10 CD-R用として開発されたポリメチン系色素は、DVD-Rなどの高密度光記録媒体において、その多くが波長700nm以下のレーザー光を用いて情報を適切に書き込んだり読み取ったりできないことから、現状のままでは各方面で希求されている高密度化の要請に応じられないこととなる。

15 光記録媒体の高密度化を妨げるもう一つの理由は、光記録媒体におけるポリメチン系色素の電気特性である。DVD-R用として開発された従来のポリメチン系色素は、その多くが、波長700nm以下のレーザー光に対して、単用によっても耐光性改善剤との併用によっても感度、解像度、ジッターなどにおいて所与の電気特性を満足しないという問題
20 があった。

斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、有機系光記録媒体において優れた電気特性を発揮する光吸収剤とその用途を提供することにある。

発明の開示

25 斯かる課題を解決すべく、本発明者が鋭意研究し、検索したところ、有機系光記録媒体において、有機金属錯体アニオンを対イオンとし、分

子内にモノメチン鎖又はポリメチン鎖を有する第一のポリメチン系色素と、有機金属錯体アニオン以外のアニオンを対イオンとし、分子内にモノメチン鎖又はポリメチン鎖を有する第二のポリメチン系色素と、ホルマザン金属錯体とを組合せて用いると、比較的 low 出力の書込光を用いる
5 場合であっても、解像度やジッターなどの電気特性に優れた光記録を実現できることを見出した。

すなわち、この発明は、上記の課題を、有機金属錯体アニオンを対イオンとし、分子内にモノメチン鎖又はポリメチン鎖を有する第一のポリメチン系色素と、有機金属錯体アニオン以外のアニオンを対イオンとし、
10 分子内にモノメチン鎖又はポリメチン鎖を有する第二のポリメチン系色素と、ホルマザン金属錯体とを含んでなる光吸収剤を提供することによって解決するものである。

さらに、この発明は、上記の課題を、斯かる光吸収剤を用いる光記録媒体を提供することによって解決するものである。

15 さらに、この発明は、上記の課題を、基板上に斯かる光吸収剤を含む均一な薄膜を形成する工程を経由する光記録媒体の製造方法を提供することによって解決するものである。

図面の簡単な説明

20 第 1 図は、この発明による光吸収剤の溶液状態（実線）及び薄膜状態（破線）における可視吸収スペクトルである。

第 2 図は、実験例で用いた、基板 1、記録層 2、反射層 3 及び保護板 4 を有する光記録媒体の概略図である。

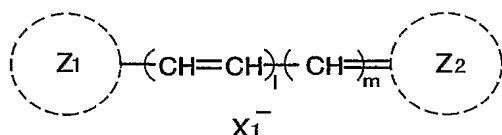
25 発明を実施するための最良の形態

既述のとおり、この発明は、有機金属錯体アニオンを対イオンとし、

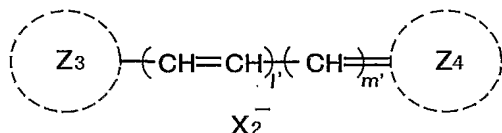
分子内にモノメチン鎖又はポリメチン鎖を有する第一のポリメチン系色素と、有機金属錯体アニオン以外のアニオンを対イオンとし、分子内にモノメチン鎖又はポリメチン鎖を有する第二のポリメチン系色素と、ホルマザン金属錯体とを含んでなる光吸収剤に関するものである。より具体的

5 5 体的に説明すると、この発明で用いる第一及び第二のポリメチン系色素は、通常、それぞれ、一般式 1 及び一般式 2 で表される構造を有する。

一般式1:



一般式2:



一般式 1 における 1、m 及び一般式 2 における 1'、m' は、それぞれ独立に、0 又は 1 のいずれかである整数を表し、1 及び m、あるいは、1' 及び m' は、それぞれ、ともに 0 になることはない。一般式 1 における Z₁ は複素環を、また、Z₂ は Z₁ と同じか異なる複素環又は芳香環を表し、それらの複素環及び芳香環は置換基を 1 又は複数有していてもよい。一般式 2 における Z₃ は複素環を、また、Z₄ は Z₃ と同じか異なる複素環又は芳香環を表し、それらの複素環及び芳香環は置換基を 1 又は複数有していてもよい。Z₁ 乃至 Z₄ における複素環としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子などの周期律表における第 15 族又は第 16 族の元素から選ばれるヘテロ原子を 1 又は複

10

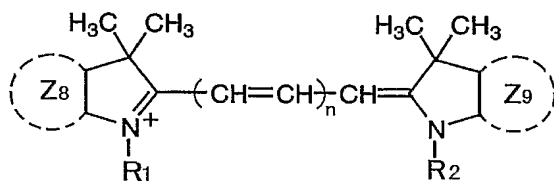
15

数含んでなる単環式若しくは多環式の、例えば、インドール環、ベンゾインドール環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環などが挙げられる。 Z_2 及び Z_4 における

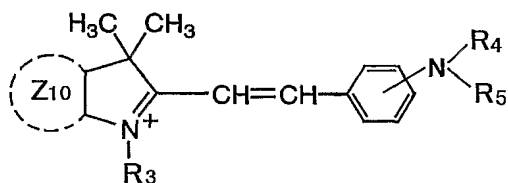
5 複素環としては、 Z_1 及び Z_3 におけると同様の複素環であっても、それ以外の、例えば、ピリジン環、キノリン環などの複素環であってもよい。 Z_2 及び Z_4 における芳香環としては、ベンゼン環を基本単位とする単環式又は多環式の、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環などから選択される。

- 10 このように、この発明でいうポリメチン系色素とは、両端に互いに同じか異なる環状核が結合してなるモノメチン鎖、ジメチン鎖又はトリメチン鎖のいずれかを有する有機色素化合物ということになる。また、この発明でいう第一及び第二のポリメチン系色素は、一般式 1 及び一般式 2 に見られるとおり、対イオンが所定のアニオンであるかぎり、ポリメ
- 15 チン系色素によるカチオンの構造は同様のものであってもよい。第一及び第二のポリメチン系色素におけるカチオンの構造としては、例えば、一般式 4 で表されるモノメチン系又はトリメチン系シアニン色素のカチオン、さらには、一般式 5 で表されるスチリル色素のカチオンが挙げられる。なお、一般式 4 における n は、0 又は 1 のいずれかである整数を
- 20 表す。

一般式4:



一般式5:



一般式 4 における Z_8 及び Z_9 は、それぞれ独立に、ベンゾインドレニン骨格を完成するための縮合ベンゼン環又は縮合ナフタレン環を表す。

一般式 5 における Z_{10} も、一般式 4 における Z_8 及び Z_9 と同様に、ベ

- 5 ンゾインドレニン骨格を完成するための縮合ベンゼン環又は縮合ナフタレン環を表す。これらの縮合環は置換基を 1 又は複数有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-
 10 ーペンチル基などの脂肪族炭化水素基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基、メシチル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基などの芳香族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブト
 15 キシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファ
 20 モイル基、プロピルスルファモイル基、ジプロピルスルファモイル基、イソプロピルスルファモイル基、ジイソプロピルスルファモイル基、ブチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基などのアルキルスルファモイル基、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルス

ルホニル基、イソプロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、イソブチルスルホニル基、*sec*-ブチルスルホニル基、*tert*-ブチルスルホニル基などのアルキルスルホニル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。なお、斯かる置換基が水素原子を有する場合、その1又は複数は、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基や、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基、メシチル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基などの芳香族炭化水素基、さらには、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基などによって置換されていてもよい。

一般式4における R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、脂肪族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基は置換基を1又は複数を有していてもよい。一般式5における R_3 も、一般式4における R_1 及び R_2 と同様、脂肪族炭化水素基を表し、その脂肪族炭化水素基は置換基を1又は複数を有していてもよい。 R_1 乃至 R_3 における脂肪族炭化水素基としては、炭素数12まで、通常、炭素数1乃至8の、例えば、メチル基、エチル基、ビニル基、エチニル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-フロピニル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、2-ペンテン-4-イニル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられ、

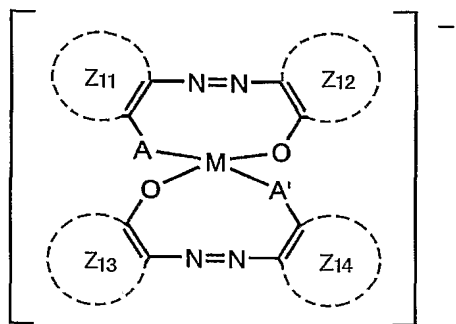
斯かる脂肪族炭化水素基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基、メシチル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基などの芳香族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基などによって置換されていてもよい。

10 一般式5における R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子又は適宜の置換基を表す。 R_4 及び R_5 における置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基、メシチル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基などの芳香族炭化水素基が挙げられる。斯かる置換基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロ

ピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、イソブチルアミノ
 基、ジイソブチルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、tert-ブチ
 ルアミノ基、ペンチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基、o
 ートリイジノ基、m-ートルイジノ基、p-ートルイジノ基、キシリジノ基、
 5 ピペリジノ基、ピペラジノ基、モルホリノ基などのアミノ基、フルオロ
 基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、シア
 ノ基、ニトロ基などによって置換されているものもよい。また、 R_4 及び/
 又は R_5 は、それらが結合している窒素原子のみ含むか、あるいは、そ
 の窒素原子が結合しているベンゼン環をも含んで、例えば、ピロリジン
 10 環、ピペリジン環、モルホリン環、ユロリジン環、テトラヒドロキノリ
 ン環などの環状構造を形成していてもよい。

一般式 1 における X_1^- は有機金属錯体アニオンを表し、個々の有機金
 属錯体アニオンとしては、例えば、アゾ系、ビスフェニルジチオール系、
 チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジ
 15 オール- α -ジケトン系のものが挙げられる。好ましい有機金属錯体ア
 ニオンは、金属原子を中心原子とし、その金属原子に対して、アゾ化合
 物が配位子として 1 又は複数結合してなるアゾ系有機金属錯体アニオン
 である。アゾ系有機金属錯体アニオンの例としては、例えば、一般式 6
 で表されるものが挙げられる。

一般式 6:



一般式 6 における Z_{11} 乃至 Z_{14} は互いに同じか異なる芳香環又は複素環を表し、それらの芳香環及び複素環は置換基を 1 又は複数有していてもよい。好ましい芳香環は単環式のベンゼン環であり、また、複素環としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子から選ばれるヘテロ原子を 1 又は複数含んでなる、例えば、イソオキサゾロン骨格、イミダゾール骨格、ベンゾイミダゾール骨格、インダゾロン骨格、インダンジオン骨格、オキサゾロン骨格、チアゾール骨格、ベンゾチアゾール骨格、チオナフテン骨格、テトラヒドロキノリン骨格、バルビツル酸骨格、ヒダントイン骨格、ピラゾロン骨格、ピリジン骨格、ピリドン骨格、ロダニン骨格、ユロリジン骨格を有するものが好ましい。

斯かる芳香環及び複素環は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基、メシチル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基などの芳香族炭化水素基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、*sec*-ブチルアミノ基、*tert*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基、*o*-トリイジノ基、*m*-トリイジノ基、*p*-トリイジノ基、キシリジノ基、ピペラジノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、モルホリノ基などのアミノ基、

メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、プロピルスルファモイル基、ジプロピルスルファモイル基、イソプロピルスルファモイル基、ジイソプロピルスルファモイル基、ブチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基などのアルキルスルファモイル基、さらには、シアノ基、ニトロ基などの置換基を1又は複数有していてもよい。

用途にもよるけれども、斯かる置換基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基、メシチル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基などの芳香族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基などによって置換されていてもよい。

一般式6で表されるアゾ系有機金属錯体アニオンは、上記のごとき、互いに同じか異なるアゾ化合物が、配位子として、中心原子となる金属原子Mへ2個結合してなるものである。金属原子としては、通常、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀などの周期律表における第3族乃至第12族の金

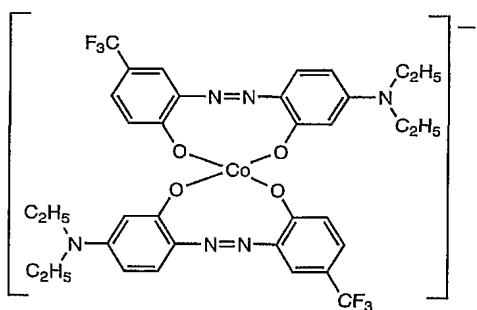
属元素が採用され、光記録媒体の分野においては、入手し易く、取り扱い易いことから、通常、コバルト又はニッケルが用いられる。なお、一般式 6 における A 及び A' は、金属原子へ電子対を供与することによって配位結合を形成し得る、例えば、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、

5 テルル原子などの周期律表における第 16 族の元素から選ばれる互いに同じか異なるヘテロ原子を表し、それらのヘテロ原子は Z_{11} 、 Z_{14} へ結合した原子団を構成するものであってもよい。

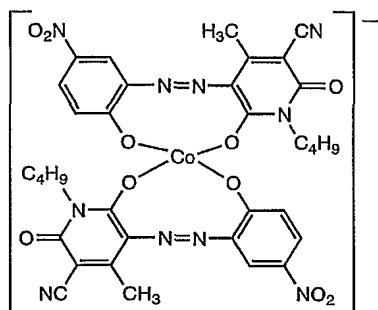
斯かるアゾ系有機金属錯体の例としては、例えば、化学式 1 及び化学式 2 で表されるものが挙げられる。なお、化学式 1 及び化学式 2 で表されるアゾ系有機金属錯体アニオンは、いずれも、アニリン又はアニリン誘導体をジアゾ結合反応へ供し、得られたアゾ化合物を適宜の金属塩及び塩基の存在下で反応させる公知の方法に準じて所望量を得ることができる。また、アゾ系有機金属錯体アニオンを対イオンとするポリメチン系色素を調製するには、例えば、適宜溶剤中、アゾ系有機金属錯体アニオン以外

10 アニオン以外のアニオンを対イオンとするポリメチン系色素と、上記のごときアゾ系有機金属錯体アニオンの塩とを、攪拌しながら、0.1 乃至 10 時間に亘って周囲温度を上回る温度で加熱する。

化学式1:



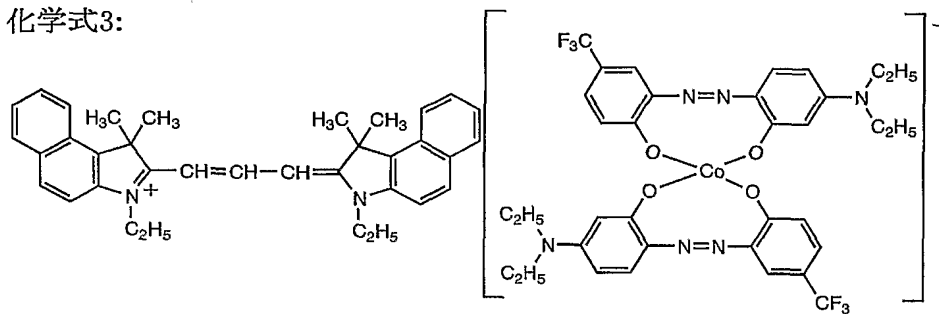
化学式2:



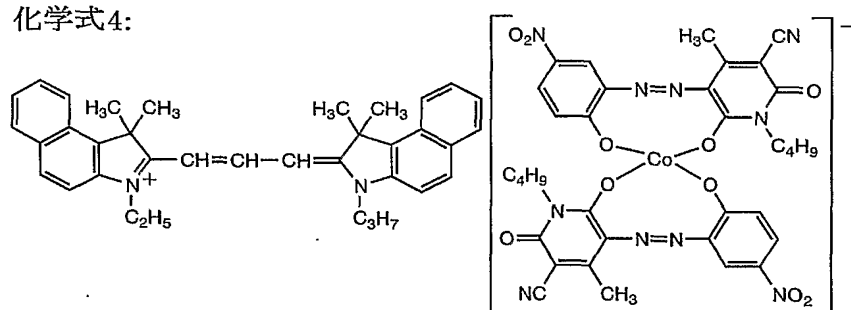
一般式 2 における X_2^- は、既述のとおり、有機金属錯体アニオン以外のアニオンを表す。 X_2^- については、それが有機金属錯体アニオン以外のアニオンであるという条件以外には特に制限がなく、用途によるけれども、要は、融点、分解点、発熱量などの熱特性を指標に適宜のものとすればよい。用途が光記録媒体である場合には、金属を含有する反射層を変質させ難いアニオン、例えば、燐酸イオン、過塩素酸イオン、過沃素酸イオン、六弗化燐酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオンなどの無機酸イオンや、チアシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどの有機酸イオンが挙げられる。

この発明を実施するうえで好ましい第一のポリメチン系色素としては、例えば、化学式 3 乃至化学式 8 で表されるものが、また、第二のポリメチン系色素としては、例えば、化学式 9 乃至化学式 20 で表されるものが挙げられる。

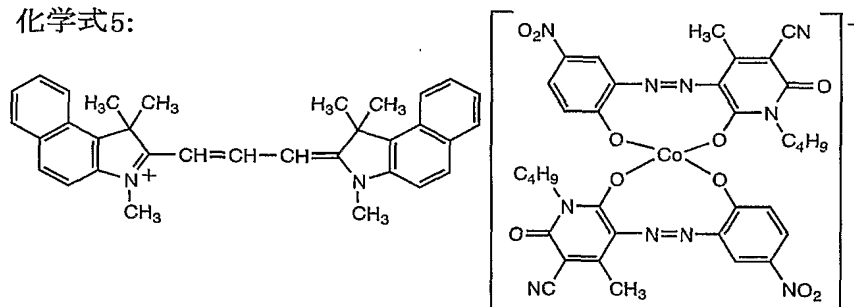
化学式3:



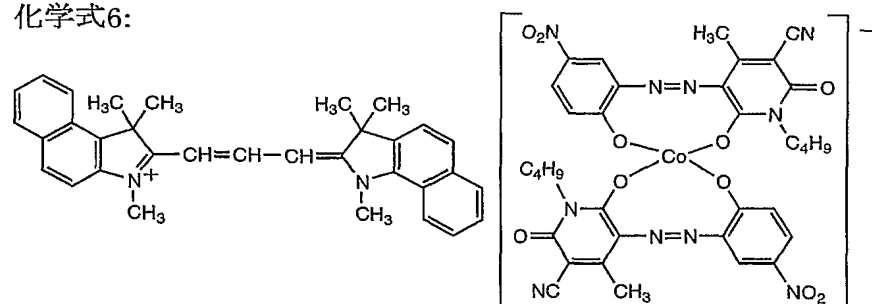
化学式4:



化学式5:

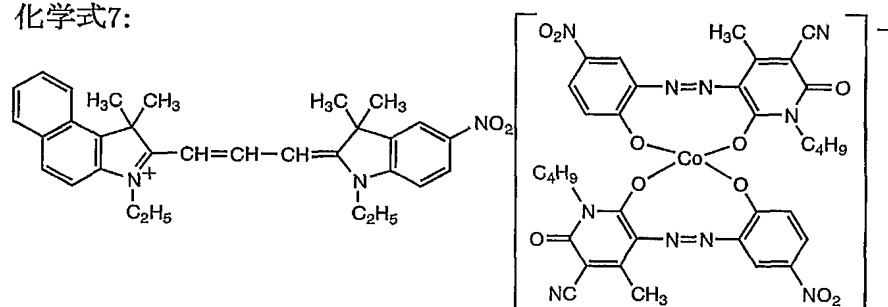


化学式6:

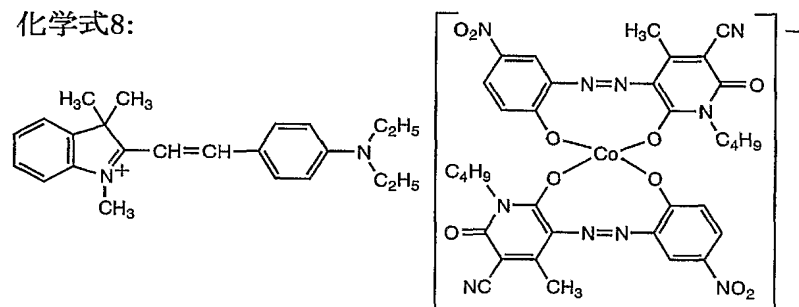


15

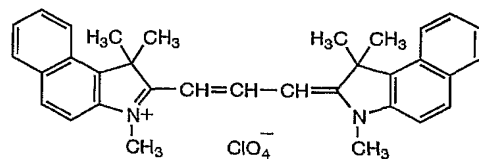
化学式7:



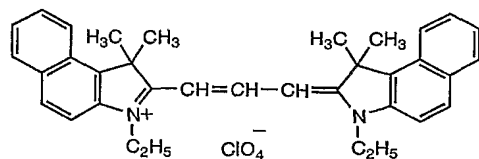
化学式8:



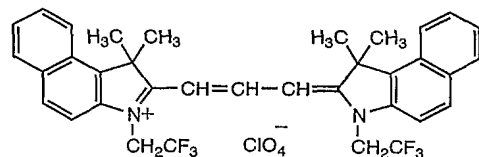
化学式9:



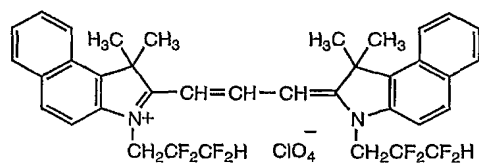
化学式10:



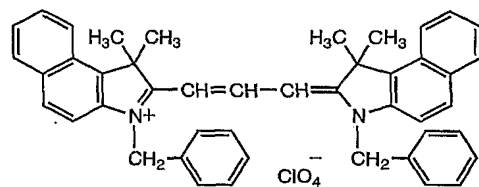
化学式11:



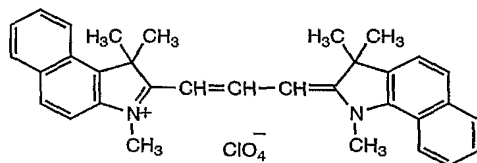
化学式12:



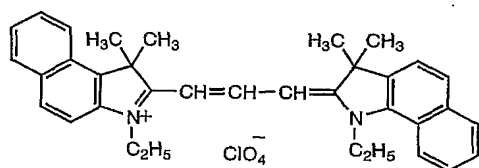
化学式13:



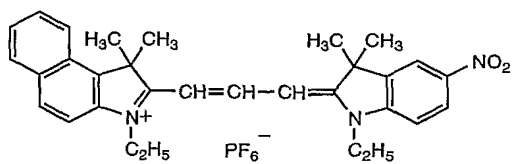
化学式14:



化学式15:

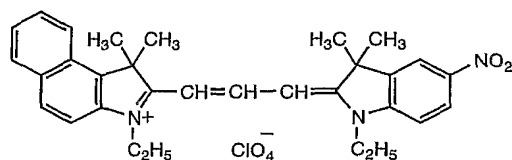


化学式16:

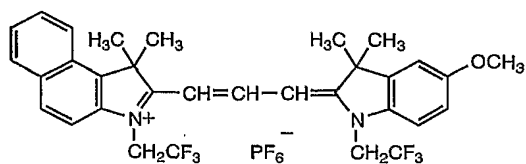


5

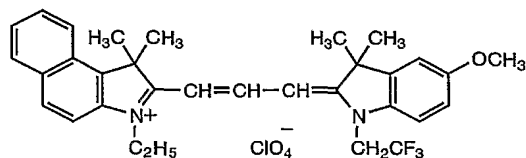
化学式17:



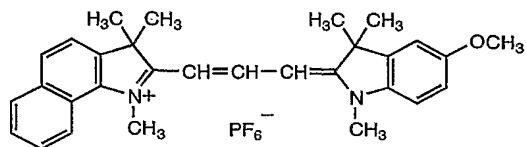
化学式18:



化学式19:

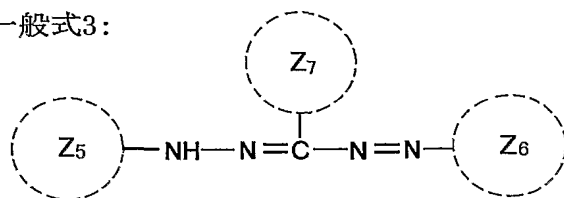


化学式20:



さて、この発明でいうホルマザン金属錯体とは、金属原子を中心原子
 5 とし、これに、配位子として、ホルマザン化合物又はその互変異性体が
 1 又は複数結合してなる錯体全般を意味する。好ましいホルマザン金属
 錯体は、一般式 3 で表される一群のホルマザン化合物又はその互変異性
 体を配位子とするものである。

一般式3:



10 一般式 3 において、 Z_5 はピリジン環を表し、そのピリジン環は置換
 基を 1 又は複数有していてもよい。個々の置換基としては、例えば、メ
 チル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチ
 ル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペン

チル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、

5 メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、*sec*-ブチルアミノ基、*tert*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、アニリノ基、*o*-トリイジ

10 ノ基、*m*-トリイジノ基、*p*-トリイジノ基、キシリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基、モルホリノ基などのアミノ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、シアノ基、ニトロ基などが挙げられ、斯かる置換基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、

15 ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ

20 基などのエーテル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、さらには、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、

25 キシリル基、メシチル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基によって置換されてい

てもよい。

一般式 3 における Z_6 は芳香環又は複素環を表す。 Z_6 における芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などが、また、複素環としては、例えば、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピペラジン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環などが挙げられ、これらの芳香環及び複素環は Z_6 におけると同様の置換基を 1 又は複数有していてもよい。

一般式 3 における Z_7 はピリジン環、フラン環又は脂肪族炭化水素基を表し、それらのピリジン環及びフラン環は Z_5 におけると同様の置換基を 1 又は複数有していてもよい。 Z_7 における脂肪族炭化水素基としては、通常、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基などの炭素数 1 乃至 5 のものから選択され、斯かる脂肪族炭化水素基における水素原子は、その 1 又は複数が、例えば、フルオロ基などのハロゲン基によって置換されていてもよい。なお、ホルマザン化合物におけるイミノ基の水素原子は一般に易動性であることから、一般式 3 で表されるホルマザン化合物のうち、 Z_5 及び Z_6 が互いに異なる非対称な構造を有するものには、理論上、二つの互変異性体が存在することとなる。この発明でいうホルマザン化合物とは、特に断らないかぎり、斯かる互変異性体のすべてを包含するものとする。斯かる互変異性体の平衡混合物として存在するこの発明のホルマザン化合物については、特に必要がないかぎり、斯界の慣例にしたがって互変異性体の一方のみの構造を表示する。

この発明で用いるホルマザン金属錯体は、通常、斯かるホルマザン化

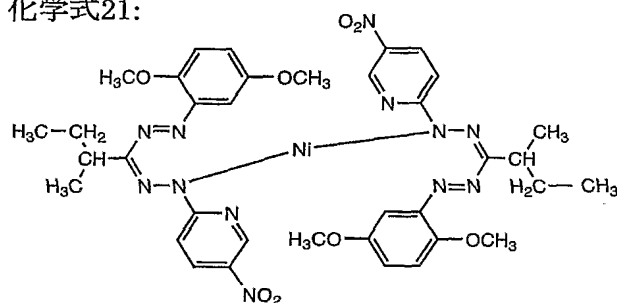
合物又はその互変異性体が金属（中心原子）へ1又は複数配位してなるものである。中心原子となる金属としては、例えば、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、コバルト、ニッケル、ルビジウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、金、亜鉛、カドミウム、水銀などの周期律表における第3族乃至第10族の金属原子か、あるいは、それらの酸化物又は弗化物、塩化物、臭化物、沃化物などのハロゲン化物の形態にあるものが挙げられる。このうち、コストと入手の容易さから、通常、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、銅、パラジウム並びにそれらの炭化物及びハロゲン化物が用いられる。

好ましいのは2価の金属（M）を中心原子とするホルマザン金属錯体であり、特に好ましいのは一般式 $Fz_p(X_3)_q$ で表される錯体である。一般式 $Fz_p(X_3)_q$ において、 Fz は一般式 3 で表されるホルマザン化合物又はその互変異性体であって、 p はMへ配位する配位子（ Fz ）としてのホルマザン化合物又はその互変異性体の数を表し、通常、1又は2のいずれかである整数である。 X_3 は適宜対イオンを表し、 q は錯体における電荷の均衡を保つための X_3 の数である。この発明のホルマザン金属錯体は、通常、-2価、0価又は1価の電荷をとるが、電荷が0価であるときの q は零であり、したがって、 X_3 は存在しないこととなる。対イオン X_3 としては、例えば、六弗化燐酸イオン、弗素酸イオン、塩酸イオン、臭素酸イオン、沃素酸イオン、燐酸イオン、過塩素酸イオン、過沃素酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオン、チアシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン

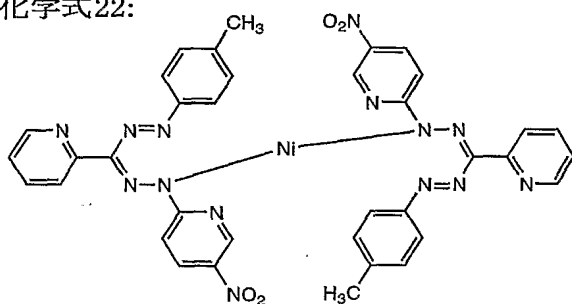
酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどのアニオンや、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンなどのカチオンが挙げられる。

この発明で用いるホルマザン金属錯体の具体例としては、例えば、化学式 2 1 乃至化学式 2 4 で表されるニッケル錯体が挙げられる。

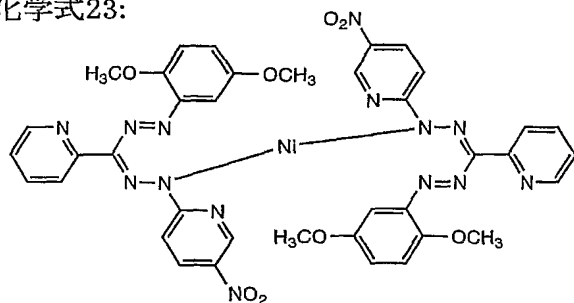
化学式21:



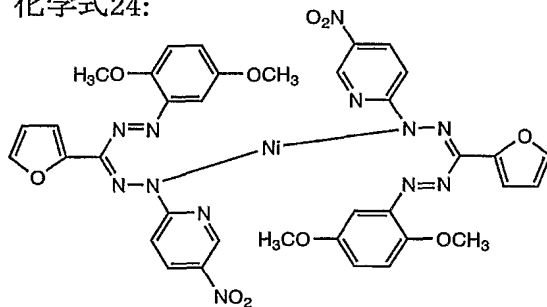
化学式22:



化学式23:



化学式24:



なお、化学式 3 乃至化学式 24 で表されるポリメチン系シアニン色素
 及びホルマザン金属錯体は単なる例示であって、この発明で用いる第一
 及び第二のポリメチン系色素並びにホルマザン金属錯体は決してこれら
 5 に限定されてはならない。それ以外に、例えば、同じ特許出願人による
 特願平 11-343211 号明細書（発明の名称「スチリル色素」）、特
 願平 11-358949 号明細書（発明の名称「スチリル色素」）、特願
 2000-81541 号明細書（発明の名称「シアニン色素」）、特願 2
 000-41001 号明細書（発明の名称「シアニン色素」）、特願 20
 10 00-46570 号明細書（発明の名称「シアニン色素」）、特願 200
 0-143035 号明細書（発明の名称「スチリル色素」）、特願 200
 0-145313 号明細書（発明の名称「ホルマザン金属錯体」）、特願
 2000-203873 号明細書（発明の名称「スチリル色素」）、特願
 2000-328344 号明細書（発明の名称「耐光性改善剤」）などに
 15 開示されたもの、さらには、それらに開示された製造方法にしたがって
 得られるものも、化学式 3 乃至化学式 24 で表されるものと同様、この
 発明において有利に用いることができる。

この発明による光吸収剤は、上記のごとき第一及び第二のポリメチン
 系色素並びにホルマザン金属錯体を含んでなるものである。配合割合と
 20 しては、用途と配合するポリメチン系色素やホルマザン金属錯体の種類
 にもよるけれども、例えば、光記録媒体においては、第二のポリメチン

系色素に対する第一のポリメチン系色素の重量比を1重量%以上、通常、5乃至50重量%の範囲になるように加減する。さらに、第一及び第二のポリメチン系色素の総量に対するホルマザン金属錯体の重量比を0.1重量%以上、通常、1乃至20重量%の範囲で加減する。第二のポリメチン系色素に対する第一のポリメチン系色素の重量比について言えば、用途にもよるけれども、例えば、光記録媒体においては、第一のポリメチン系色素の割合が大きくなると、耐久性は増すものの、感度、ジッターなどの電気特性が低下することがある。また、ホルマザン金属錯体については、多すぎても少なすぎても所期の電気特性が得られ難くなる。したがって、第一及び第二のポリメチン系色素並びにホルマザン金属錯体は、光記録媒体において、この発明による光吸収剤をして所期の電気特性を発揮させるべく、通常、上記の範囲で配合するのが望ましい。なお、この発明による光吸収剤における第一及び第二のポリメチン系色素並びにホルマザン金属錯体は、光記録媒体などの最終製品において渾然一体に配合されていればよく、したがって、使用に先立って、その二者又は三者を所定の割合で配合しておいても、使用に当って、適用対象における各成分の配合比が所定の割合になるように調節しながら、各成分を別々に添加してもよい。なお、第一及び第二のポリメチン系色素並びにホルマザン金属錯体は、それぞれ、単一の化合物であっても複数の化合物を配合したものであってもよい。

この発明の光吸収剤は、発明の目的を逸脱しない範囲で、可視光を実質的に吸収する他の有機色素化合物や、光記録媒体において汎用される、例えば、耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、熱干渉防止剤、可塑剤、溶剤などを1又は複数配合することを妨げない。

この発明の光吸収剤へ配合される他の有機色素化合物としては、それ

が可視光を実質的に吸収し、かつ、光記録媒体などの光反射率や光吸収率を調節し得るものであるかぎり、特に制限がない。斯かる有機色素化合物としては、置換基を1又は複数有することあるモノメチン鎖又はジメチン鎖、トリメチン鎖、ペンタメチン鎖などのポリメチン鎖の両端に

5 置換基を1又は複数有することある、互いに同じか異なるイミダゾリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、 α -ナフトイミダゾール環、 β -ナフトイミダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドレニン環、イソインドレニン環、ベンゾインドレニン環、ピリジノインドレニン環、オキサゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、

10 環、ベンゾオキサゾール環、ピリジノオキサゾール環、 α -ナフトオキサゾール環、 β -ナフトオキサゾール環、セレナゾリン環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、 α -ナフトセレナゾール環、 β -ナフトセレナゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾチアゾール環、 α -ナフトチアゾール環、 β -ナフトチアゾール環、

15 テルラゾリン環、テルラゾール環、ベンゾテルラゾール環、 α -ナフトテルラゾール環、 β -ナフトテルラゾール環、さらには、アクリジン環、アントラセン環、イソキノリン環、イソピロール環、イミダノキサリン環、インダンジオン環、インダゾール環、インダリン環、オキサジアゾール環、カルバゾール環、キサンテン環、キナゾリン環、キノキサリン環、

20 環、キノリン環、クロマン環、シクロヘキサンジオン環、シクロペンタンジオン環、シンノリン環、チオジアゾール環、チオオキサゾリドン環、チオフェン環、チオナフテン環、チオバルビツール環、チオヒダントイン環、テトラゾール環、トリアジン環、ナフタレン環、ナフチリジン環、ピペラジン環、ピラジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、

25 環、ピラゾロン環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピリリウム環、ピロリジン環、ピロリン環、ピロール環、フェナ

ジン環、フェナントリジン環、フェナントレン環、フェナントロリン環、フタラジン環、プテリジン環、フラザン環、フラン環、プリン環、ベンゼン環、ベンゾオキサジン環、ベンゾピラン環、モルホリン環、ロダニン環などの環状核が結合してなるシアニン色素に加えて、アクリジン系、アザアヌレン系、アゾ系、アントラキノ系、インジゴ系、インダンスレン系、オキサジン系、キサント系、ジオキサジン系、スチリル系、チアジン系、チオインジゴ系、テトラポルフィラジン系、トリフェニルメタン系、トリフェノチアジン系、ナフトキノ系、フタロシアニン系、ベンゾキノ系、ベンゾピラン系、ベンゾフラノン系、ポルフィリン系、ローダミン系の色素が挙げられる。好ましいのはペンタメチン系シアニン色素及びヘプタメチン系シアニン色素、とりわけ、ペンタメチン系インドシアニン色素であり、個々のシアニン色素としては、例えば、同じ特許出願人による特願平 1 1 - 1 0 5 3 3 2 号明細書（発明の名称「シアニン色素」）、特願平 1 1 - 1 1 9 1 4 2 号明細書（発明の名称「シアニン色素」）、特願平 1 1 - 2 8 5 1 2 3 号明細書（発明の名称「シアニン色素」）、特願 2 0 0 0 - 6 2 5 7 2 号明細書（発明の名称「シアニン色素」）などに記載されたものが挙げられる。斯かるシアニン色素と組合せて用いる場合、第一及び第二のポリメチン系色素の総量に対して、通常、0.1 乃至 20 重量%、望ましくは、1 乃至 10 重量%の範囲で加減する。

耐光性改善剤としては、例えば、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソアニリン、ニトロソフェノール、ニトロソナフトールなどのニトロソ化合物や、テトラシアノキノジメタン化合物、ジイモニウム化合物などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。この発明の光吸収剤は耐光性が大きいので、使用に際して、斯かる耐光性改善剤が不要であるか、併用する耐光性改善剤の量を少なくすることができ

る。

この発明による光吸収剤は、可視領域に吸収極大を有し、波長 700 nm 以下の可視光を実質的に吸収するうえに、自然光や人工光などの環境光に対する耐光性が大きいので、斯かる性質を具備する有機色素化合物が必要とされる、例えば、光記録媒体、光化学的重合、太陽電池及び染色をはじめとする諸分野において多種多様の用途を有することとなる。これらの用途のうちで、この発明の光吸収剤は、書込光として波長 700 nm 以下の可視光、とりわけ、波長 400 乃至 450 nm 又は 630 乃至 680 nm 付近のレーザー光を用いる DVD-R などの高密度光記録媒体の記録層を構成するための光吸収剤として特に有用である。

そこで、この発明による光吸収剤の光記録媒体における用途について説明すると、この発明による光吸収剤は、光記録媒体に用いるに際して特殊な処理や操作を必要としないことから、この発明による光記録媒体は従来公知の光記録媒体に準じて、基板上にこの発明の光吸収剤を含む均一な薄膜を形成することによって作製することができる。例えば、この発明による光吸収剤を有機溶剤に溶解し、溶液を噴霧法、浸漬法、ローラー塗布法、回転塗布法などにより基板の片面に均一に塗布し、乾燥させて記録層となる光吸収剤による薄膜を形成した後、必要に応じて、反射率が 45% 以上、望ましくは、55% 以上になるように、金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、錫、ニッケル、鉄、クロムなどの金属か、あるいは、汎用の有機系反射層用材による記録層に密着する反射層を形成したり、傷、埃、汚れなどから記録層を保護する目的で、難燃剤、安定剤、帯電防止剤などを含有せしめた紫外線硬化樹脂や熱硬化樹脂などを回転塗布し、光照射するか加熱して硬化させることによって反射層に密着する保護層を形成する。その後、必要に応じて、上述のようにして記録層、反射層及び保護層を形成した基板を、例えば、接着剤、

粘着シートなどにより保護層同士を対向させて貼合せるか、あるいは、保護層に対して基板におけると同様の材料、形状の保護板を貼り付ける。

この発明による光吸収剤は、TFPをはじめとする弗化溶剤は勿論、それ以外の諸種の有機溶剤において実用上支障のない溶解度を発揮するので、光吸収剤を基板に塗布するための有機溶剤にも特に制限がない。

したがって、この発明による光記録媒体の作製に当っては、例えば、光記録媒体の作製に頻用されるTFPか、あるいは、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、シクロオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、 α -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2-メトキシエタノール（メチルセロソルブ）、2-エトキシエタノール（エチルセロソルブ）、2-イソプロポキシ-1-エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-ブタノール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンタノール、シクロヘキサノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジアセトンアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾールなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、アニソール、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシ

ルー 1 8 - クラウン - 6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、燐酸トリメチルなどのエステル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミドなどのアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、エチレンジアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピロリドンなどのアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物をはじめとする T F P 以外の汎用の有機溶剤から選択し、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

この発明による光吸収剤は、例えば、T F P などの蒸発し易い有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かる溶剤にこの発明の光吸収剤を溶解し、基板へ塗布しても、乾燥後、ポリメチン系色素やホルマザン金属錯体の結晶が出現したり、記録層の膜厚や表面が不均一になることがない。また、この発明による光吸収剤をメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールなどのアルコール類に溶解して基板へ塗布するときには、溶剤によって基板を傷めたり、環境を汚染し難くなる。

とりわけ、斯界において汎用される T F P、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノールなどの弗化脂肪族アルコールをはじめとする弗化溶剤の 1 又は複数と、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどのエーテル系溶剤、アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノ

ール、2-エトキシエタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール系溶剤、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの炭化水素系溶剤、ジメチルスルホキシドなどの含硫化合物をはじめとする非弗化溶剤の1又は複数とを組み合わせるとときには、溶剤におけるこの発明による光吸収剤の溶解性を実質的に低下させることなく、電気特性に優れた光記録媒体が歩留まり良く得られ、しかも、最近、環境汚染の一因として指摘されている弗化溶剤の使用量を顕著に低減できることとなる。この場合、弗化溶剤と非弗化溶剤との配合比率は、溶質である光吸収剤などの溶解度や溶液の粘度を勘案しながら、通常、体積比で1:99乃至99:1、好ましくは、10:90乃至90:10、さらに好ましくは、20:80乃至80:20の範囲で加減する。なお、基板上にこの発明による光吸収剤を含む薄膜を形成する方法は、有機溶剤の溶液にして塗布する方法に限定されてはならず、必要に応じて、それ以外の、例えば、真空蒸着法、化学蒸着法(CVD)、スパッタリング法、原子層エピタクシー法(ALD)などの汎用の方法を適宜採用することができる。

基板も汎用のものでよく、通常、圧出成形法、射出成形法、圧出射出成形法、フォトリソ法(2P法)、熱硬化一体成形法、光硬化一体成形法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径12cm、厚さ0.1乃至1.2mmのディスク状に形成し、これを単板で用いるか、あるいは、粘着シート、接着剤などにより適宜貼合せて用いる。基板の材料としては、実質的に透明で、波長400乃至800nmの範囲で80%以上、望ましくは、90%以上の光透過率を有するものであれ

ば、原理上、材質は問わない。個々の材料としては、例えば、ガラス、セラミックのほかに、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン（スチレン共重合物）、ポリメチルペンテン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、
5 ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレンーアロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックが挙げられ、通常、ポリカーボネートが頻用される。プラスチック製基板の場合、同期信号並びにト
10 ラック及びセクターの番地を表示する凹部は、通常、成形の際にトラック内周へ転写される。その凹部は、形状については特に制限はないものの、平均幅が0.3乃至0.8 μm の範囲になるように、また、深さが70乃至200 nmの範囲になるようにするのが望ましい。

斯界において頻用される回転塗布法による場合、この発明による光吸
15 収剤は、粘度を勘案しながら、前述のごとき有機溶剤における濃度0.5乃至5重量%の溶液にして、乾燥後における記録層の厚みが10乃至1,000 nm、望ましくは、50乃至300 nmになるように基板上に均一に塗布される。なお、溶液の塗布に先立って、基板の保護や接着性の改善などを目的に、必要に応じて、基板へ下引層を設けてもよく、
20 下引層の材料としては、例えば、イオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、シリコン、液状ゴムなどの高分子物質が挙げられる。また、バインダーを用いる場合には、ニトロセルロース、リン酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロ
25 ースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル

類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセ
タール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルア
ルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂、スチレンーブタジ
エンコポリマー、スチレンーアクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル
5 ー酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸共重合体などの共重合樹脂類、
ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリレー
ト、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル
などのアクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル
類、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリ
10 オレフィン類をはじめとする汎用のポリマーが単独又は組合せて、重量
比で、ポリメチン系色素の0.01乃至10倍用いられる。

この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、この発明
によるDVD-Rなどの高密度光記録媒体は、例えば、Ga_{0.5}N_{0.5}系、Al
GaInP系、GaAsP系、GaAlAs系、InGaP系、InGa
15 aAsP系若しくはInGaAlP系の半導体レーザー、あるいは、第
二高調波発生素子（SHG素子）と組合せたYAGレーザーなどによる
波長700nm以下の可視光、とりわけ、波長400乃至450nm又
は630乃至680nm付近のレーザー光を用いて諸種の情報を高密度
に書き込むことができる。読取には、書込におけると同様の波長か、あ
20 るいは、それをやや上回るか下回る波長のレーザー光を用いる。書込、
読取の際のレーザー出力について言えば、用いるポリメチン系色素やホ
ルマザン金属錯体の種類や配合量にもよるけれども、この発明による光
記録媒体においては、情報を書き込むときのレーザー出力はピットが形
成されるエネルギーの閾値を越えて比較的強めに、一方、書き込まれた
25 情報を読み取るときの出力は、その閾値を下回って比較的弱めに設定す
るのが望ましい。一般的には、5mWを上回る出力、通常、6乃至20

mWの範囲で書き込み、読取は5 mW以下の出力、通常、0.1乃至3 mWの範囲で加減する。記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるピットとピットが形成されていない部分の反射光量又は透過光量の変化を検出することによって読み取る。

5 斯くして、この発明による光記録媒体においては、波長700 nm以下の可視光、とりわけ、波長400乃至450 nm又は630乃至680 nm付近のレーザー光による光ピックアップを用いることによって、
10 現行の標準的なCD-Rに採用されている1.6 μ mを下回るトラックピッチで、0.834 μ mを下回るピット長の安定にして微小なピットを高密度に形成することができる。したがって、例えば、直径12 cmのディスク状基板を用いる場合には、CD-R用のポリメチン系色素では容易に達成できなかった、記録容量が片面で0.682 GBを遥かに越え、映画、アニメーションなどの動画を約2時間分以上記録できる極めて高密度の光記録媒体を実現できることとなる。

15 この発明による光記録媒体は、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に記録できるので、文書、データ、コンピュータプログラムなどを記録・保管するための民生用及び業務用記録媒体として極めて有用である。この発明による光記録媒体を適用し得る個々の業種と情報の形態としては、例えば、建設・土木における建築・
20 土木図面、地図、道路・河川台帳、アパチュアカード、建築物見取図、災害防止資料、配線図、配置図、新聞・雑誌情報、地域情報、工事報告書など、製造における設計図、成分表、処方、商品仕様書、商品価格表、パーツリスト、メンテナンス情報、事故・故障事例集、苦情処理事例集、製造工程表、技術資料、デッサン、ディテール、自社作品集、技術報告
25 書、検査報告書など、販売における顧客情報、取引先情報、会社情報、契約書、新聞・雑誌情報、営業報告書、企業信用調査、在庫一覧など、

- 金融における会社情報、株価記録、統計資料、新聞・雑誌情報、契約書、顧客リスト、各種申請・届出・免許・許認可書類、業務報告書など、不動産・運輸における物件情報、建築物見取図、地図、地域情報、新聞・雑誌情報、リース契約書、会社情報、在庫一覧、交通情報、取引先情報
- 5 など、電力・ガスにおける配線・配管図、災害防止資料、作業基準表、調査資料、技術報告書など、医療におけるカルテ、病歴・症例ファイル、医療関係図など、大学・研究所における学術論文、学会記録、研究月報、研究データ、文献、文献のインデックスなど、情報における調査データ、論文、特許公報、天気図、データ解析記録、顧客ファイルなど、法律に
- 10 における判例など、各種団体における会員名簿、過去帳、作品記録、対戦記録、大会記録など、観光における観光情報、交通情報など、マスコミ・出版における自社出版物のインデックス、新聞・雑誌情報、人物ファイル、スポーツ記録、テロップファイル、放送台本など、官庁関係における地図、道路・河川台帳、指紋ファイル、住民票、各種申請・届出・免許・許認可資料、統計資料、公共資料などが挙げられる。とりわけ、1
- 15 回のみ書き込めるこの発明の光記録媒体は、記録情報が改竄されたり消去されてはならない、例えば、カルテや公文書などの記録保存に加えて、美術館、図書館、博物館、放送局などの電子ライブラリーとして極めて有用である。
- 20 この発明による光記録媒体のやや特殊な用途としては、コンパクトディスク、デジタルビデオディスク、レーザーディスク、MD（光磁気ディスクを用いる情報記録システム）、CDV（コンパクトディスクを利用するレーザーディスク）、DAT（磁気テープを利用する情報記録システム）、CD-ROM（コンパクトディスクを利用する読取専用メモリ）、
- 25 DVD-ROM（デジタルビデオディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-RAM（デジタルビデオディスクを利用する書込可能な読取メ

モリ)、デジタル写真、映画、ビデオソフト、オーディオソフト、コンピューターグラフィック、出版物、放送番組、コマーシャルメッセージ、ゲームソフトなどの編集、校正、さらには、大型コンピューター、カーナビゲーション用の外部プログラム記録手段としての用途が挙げられる。

- 5 以上においては、この発明による光吸収剤の光記録媒体の分野における用途として、書込光として波長700nm以下の可視光を用いる有機系光記録媒体への適用例を中心に説明してきた。しかしながら、光記録媒体の分野において、この発明による光吸収剤の用途はDVD-Rなどの高密度光記録媒体だけではなく、CD-Rなどの現行の光記録媒体に
- 10 において、例えば、波長775乃至795nm付近のレーザー光を実質的に吸収する他の有機色素化合物の1又は複数と組合せることによって、その光記録媒体における光吸収率や光反射率を調節したり補正するための材料としても有利に用いることができる。また、書込光として波長700nm以下の可視光を用いる有機系光記録媒体へ適用する場合であつ
- 15 ても、この発明のポリメチン系色素をして基板上に直接ピットを形成せしめるのではなく、より長波長の、例えば、775乃至795nm付近のレーザー光を実質的に吸収する他の有機色素化合物の1又は複数と組合せることによって、波長400乃至450nm又は630乃至680nm付近のレーザー光による励起エネルギーをこの発明のポリメチン系
- 20 色素を介してこれらの有機色素化合物へ移動させ、もって、後者の化合物を分解することによって間接的にピットを形成してもよい。さらに言えば、この発明でいう光記録媒体とは、この発明の光吸収剤が波長700nm以下の可視光を実質的に吸収するという性質を利用する記録媒体全般を意味するものであって、熱変形型のもの以外に、例えば、有機色
- 25 素化合物の光吸収に伴う発熱による発色剤と顕色剤との化学反応を利用する感熱発色方式や、基板の表面に設けられた周期的な凹凸パターンが

斯かる発熱によって平坦化される現象を利用する、いわゆる、「蛾の目方式」のものであってもよい。

さらに、この発明によるポリメチン系色素は波長 700 nm 以下の可視光を実質的に吸収することから、斯かるポリメチン系色素を含んでなるこの発明の光吸収剤は、光記録媒体における用途に加えて、例えば、
5 重合性化合物を可視光へ露光させることによって重合させるための材料、太陽電池を増感させるための材料、色素レーザーにおけるレーザー作用物質、さらには、諸種の衣料を染色するための材料としても有用である。また、この発明による光吸収剤を、必要に応じて、紫外領域、可視領域
10 及び／又は赤外領域の光を吸収する他の光吸収剤の 1 又は複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団側地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーペット、寝袋、テント、自動車
15 の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ及び照明装置や、例えば、ブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、電界発光ディスプレイ、プラズマディスプレイなどを用いるテレビジョン受像機や
20 パーソナルコンピューターなどの情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスクリーン類、サングラス、サンルーフ、サンバイザー、PET ボトル、貯蔵庫、ビニールハウス、寒冷紗、光ファイバー、プリペイドカード、電子レンジ、オープンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収納するための包装用材、充填用材、容器などに用
25 いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減することができるだけでなく、物品の

色度、色彩、色調、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランスに整えることができる実益がある。

この発明による光吸収剤につき、以下、実施例に基づいて説明する。

実施例 1 光吸収剤

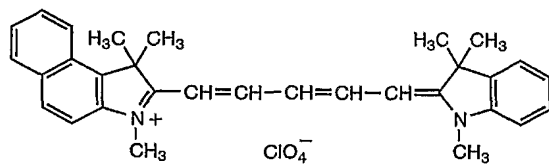
5 実施例 1 - 1 光吸収剤の調製

表 1 に示す配合にしたがって、第一のポリメチン系色素、第二のポリメチン系色素及びホルマザン金属錯体、さらに、必要に応じて、光吸収特性を補正するための波長調節剤として、化学式 2 5 乃至化学式 2 8 のいずれかで表されるペンタメチン系又はヘプタメチン系シアニン色素を
10 とり、これらを均一に混合して光吸収剤を得た。

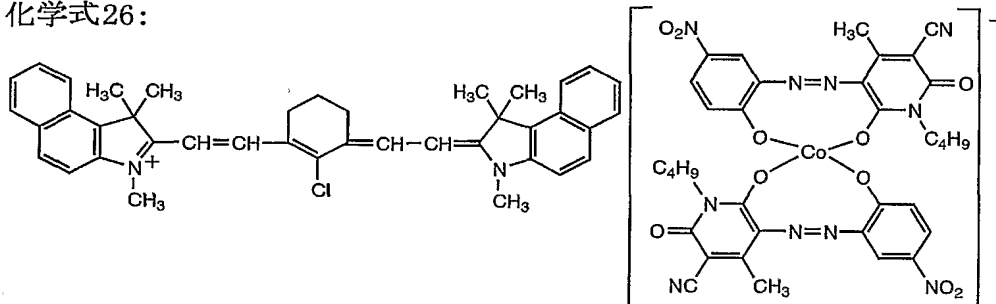
表 1

光吸収剤	第一のポリマチン系 色素 (重量部)	第二のポリマチン系色素 (重量部)	ホルマリン金属錯体 (重量部)	波長調節剤 (重量部)	吸収極大波長 (nm)	電気特性		備考
						解像度(%)	ジッター(%)	
1	化学式 4 (33)	化学式 9 (33), 化学式 14 (33)	化学式 23 (10)	—	611	112	97	本発明
2	化学式 4 (33)	化学式 9 (66)	化学式 23 (10)	化学式 25 (2)	609	120	96	本発明
3	化学式 5 (50)	化学式 10 (50)	化学式 23 (10)	—	610	123	76	本発明
4	化学式 5 (50)	化学式 10 (50)	化学式 23 (10)	化学式 26 (5)	608	126	75	本発明
5	化学式 5 (33)	化学式 10 (66)	化学式 23 (10)	化学式 27 (5)	610	126	73	本発明
6	化学式 5 (33)	化学式 11 (66)	化学式 23 (10)	化学式 28 (10)	605	126	76	本発明
7	化学式 5 (50)	化学式 12 (50)	化学式 23 (5)	—	613	120	65	本発明
8	化学式 5 (33)	化学式 18 (66)	化学式 23 (10)	化学式 28 (10)	609	114	96	本発明
9	化学式 7 (33)	化学式 16 (33), 化学式 17 (33)	化学式 23 (10)	化学式 27 (5)	605	120	88	本発明
10	化学式 8 (50)	化学式 15 (50)	化学式 23 (10)	—	614	117	90	本発明
11	化学式 8 (33)	化学式 16 (33), 化学式 17 (33)	化学式 23 (10)	化学式 28 (5)	603	116	91	本発明
12	化学式 8 (33)	化学式 20 (66)	化学式 23 (10)	—	609	107	95	本発明
13	—	化学式 10 (100)	化学式 23 (10)	—	612	100	100	対照

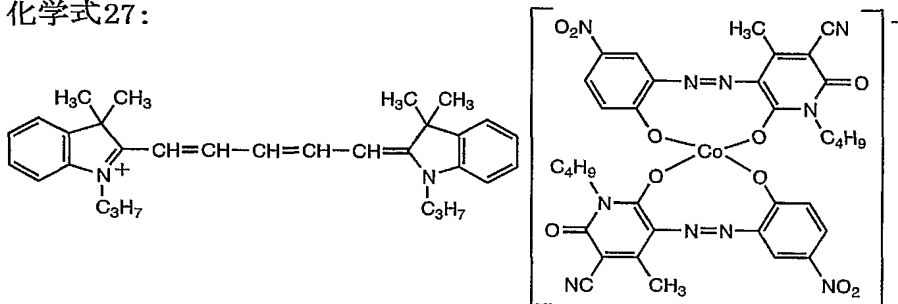
化学式25:



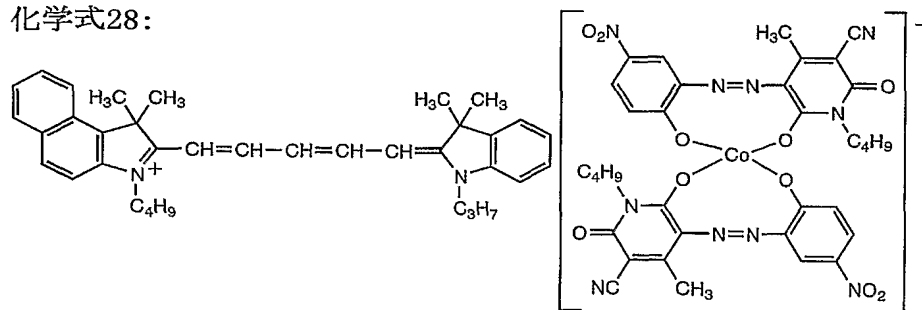
化学式26:



化学式27:



化学式28:



5 実施例 1 - 2 光吸収特性

適量のTFPに、表1における光吸収剤1乃至光吸収剤12につき、常法にしたがって、ガラス板上に製膜したときの可視吸収スペクトルを測定することによって吸収極大波長を決定した。結果を表1に併記する。

この発明による光吸収剤 10 については、薄膜状態における可視吸収スペクトル（破線）とともに、別途測定したメタノール溶液における可視吸収スペクトル（実線）を第 1 図に示す。

表 1 及び第 1 図の結果に見られるとおり、測定に供したこの発明による光吸収剤は、いずれも、薄膜状態において 700 nm を下回る波長、詳細には、600 nm 付近に吸収極大を有し、その長波長側の吸収端は 700 nm 付近まで延展していた。このことは、これらの光吸収剤が、光記録媒体において、波長 700 nm 以下の可視光、とりわけ、波長 630 乃至 680 nm 付近のレーザー光を実質的に吸収することを物語っている。

実施例 1 - 3 電気特性

常法にしたがって、第 2 図に示すがごとき、基板 1、記録層 2、反射層 3 及び保護板 4 をこの順序で積層してなる光記録媒体を作製した。すなわち、適量の TFP に表 1 における光吸収剤 1 乃至光吸収剤 12 のいずれかを濃度 2 重量%になるように加え、暫時加熱した後、超音波を印加して溶解させた。常法にしたがって、この溶液をポリカーボネート製のディスク状基板 1（直径 12 cm、厚さ 0.6 mm）の片面に均一に回転塗布し、乾燥することによって厚さ 100 nm の光吸収剤による記録層 2 を形成した。その後、基板 1 へ銀を厚さ 30 乃至 100 nm まで蒸着して記録層 2 に密着する反射層 3 を形成した後、汎用の接着剤を用いて、反射層 3 に密着させてポリカーボネート製のディスク状保護板 4（直径 12 cm、厚さ 0.6 mm）を貼り付けることによって試験用の光記録媒体を作製した。併行して、第一のポリメチン系色素を省略した光吸収剤 13 を用いる以外は上記と同様にして光記録媒体を作製し、対照とした。

斯くして作製した 13 種類の光記録媒体につき、市販の光ディスク

ライブ装置（商品名『DDU-1000型』、パルステック工業株式会社製造）を用い、常法にしたがって、書込波長658nm、書込出力9mW前後で試験信号（矩形波、周波数40MHz）を書き込んだ。次いで、市販の光ディスク評価システム（商品名『DVD-R CATS SA 300型』、アルテック株式会社販売）を用い、書き込んだ試験信号を波長650nmで読み取るときのI13/I14とジッターとをそれぞれ測定した（読取出力1mW）。そして、対照である光吸収剤13を用いて得られたI13/I14及びジッターをそれぞれ100とし、これらに對して、この発明による光吸収剤1乃至光吸収剤12を用いて得られたI13/I14及びジッターの百分率（%）を計算し、解像度及びジッター改善の指標とした。結果を表1に併記する。

表1の結果は、この発明の光吸収剤を用いることによって、光記録媒体の解像度及びジッターを顕著に改善し得ることを物語っている。すなわち、測定に供したこの発明の光記録媒体は、いずれも、対照と比較してジッターが有意に小さいうえに、解像度の重要な指標であるI13/I14が明らかに大きかった。書込出力が9mW前後であることを考え併せると、以上の結果は、この発明の光吸収剤を用いることによって、比較的low出力で書き込む場合であっても、ジッターが小さく、解像度に優れた光記録が実現できることを物語っている。なお、データは示していないけれども、波長調節剤としてペンタメチン系又はヘプタメチン系シアニン色素を併用する場合、耐久性の点では、通常、ペンタメチン系シアニン色素の方が好ましい。

実施例2 光記録媒体

TFPを適量とり、表1におけるこの発明による光吸収剤1乃至光吸収剤12のいずれかを濃度2重量%になるように加え、暫時加熱した後、

超音波を印加して溶解した。常法にしたがって、この溶液を膜濾過した後、トラックの内周へ同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部（トラックピッチ $0.74\ \mu\text{m}$ 、幅 $0.03\ \mu\text{m}$ 、深さ $175\ \text{nm}$ ）を射出成形により転写しておいたポリカーボネート製のディスク状基板（直径 $12\ \text{cm}$ 、厚さ $0.6\ \text{mm}$ ）の片面へ均一に回転塗布し、乾燥して厚さ $100\ \text{nm}$ の記録層を形成した。その後、基板へ銀を 30 乃至 $100\ \text{nm}$ の厚さになるように蒸着して記録層に密着する反射層を形成し、さらに、その反射層へ公知の紫外線硬化樹脂（商品名『ダイキユアクリアSD1700』、大日本インキ化学工業株式会社製造）を均一に回転塗布し、光照射して反射層に密着する保護層を形成した。その後、同様にして記録層、反射層及び保護層を順次積層した一对の基板をとり、汎用の接着剤を用い、保護層同士を密着させて貼合せることによって12種類の光記録媒体を作製した。

感度、解像度、ジッターなどの電気特性に優れた本例の光記録媒体は、いずれも、片面当り $4\ \text{GB}$ を越える記録容量を有し、波長 $700\ \text{nm}$ 以下の可視光、とりわけ、波長 630 乃至 $680\ \text{nm}$ 付近のレーザー光による光ピックアップを用いることにより、大量の文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。なお、発振波長 $658\ \text{nm}$ の半導体レーザー素子を用いて情報を書き込んだ本例の光記録媒体の記録面を電子顕微鏡で観察したところ、ピット長が $1\ \mu\text{m}$ を下回る微小なピットが $1\ \mu\text{m}$ を下回るトラックピッチで高密度に形成されていた。

実施例 3 光記録媒体

TFP に代えて TFP とアセトンとの混液（体積比 $7:3$ ）を用いた以外は実施例 2 におけると同様にして、光吸収剤の溶解・塗布に支障を

もたらしことなく、12種類の光記録媒体を歩留良く作製した。

弗化溶剤であるTFPの一部を非弗化溶剤であるアセトンで置換した混合溶剤を用いて作製したにもかかわらず、感度、解像度、ジッターなどの電気特性に優れた本例の光記録媒体は、いずれも、片面当たり4GB
5 を超える記録容量を有し、波長700nm以下の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光による光ピックアップを用いることにより、大量の文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。

10 産業上の利用可能性

以上説明したとおり、有機金属錯体アニオンを対イオンとする第一のポリメチン系色素と、有機金属錯体アニオン以外のアニオンを対イオンとする第二のポリメチン系色素と、ホルマザン金属錯体とを含んでなるこの発明の光吸収剤は、光記録媒体に用いると、書込光に対する感度が
15 著明に向上し、その結果として、比較的低出力の書込光を用いる場合であっても、解像度、ジッターなどの電気特性に優れた光記録が可能となる。斯かる光吸収剤により記録層を構成し、書込光として波長700nm以下の可視光、とりわけ、波長400乃至450nm又は630乃至680nm付近のレーザー光を用いるこの発明の光記録媒体は、現行の
20 CD-Rと比較して、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を桁違いに大量且つ高密度に記録できるので、情報記録に要する1ビット当りの価格を大幅に下げることができる実益を有する。また、この発明による光記録媒体は書込光に対する感度が大きいので、書込に際して、必ずしも、大出力のレーザー素子を用いなくてもよい実益がある。
25

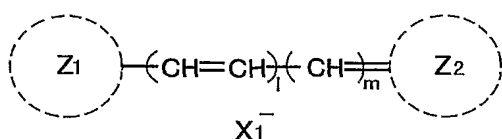
斯くも顕著な効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大

な、意義のある発明であると言える。

請 求 の 範 囲

1. 有機金属錯体アニオンを対イオンとし、分子内にモノメチン鎖又はポリメチン鎖を有する第一のポリメチン系色素と、有機金属錯体アニオン以外のアニオンを対イオンとし、分子内にモノメチン鎖又はポリメチン鎖を有する第二のポリメチン系色素と、ホルマザン金属錯体とを含んでなる光吸収剤。
2. 第一のポリメチン系色素が一般式 1 で表される請求の範囲第 1 項に記載の光吸収剤。

一般式1:



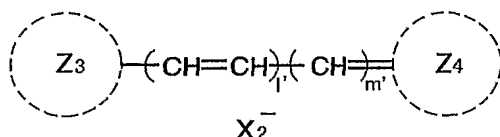
10

(一般式 1 において、 Z_1 は複素環を、また、 Z_2 は Z_1 と同じか異なる複素環又は芳香環を表し、それらの複素環及び芳香環は置換基を有していてもよい。 X_1^- は適宜の有機金属錯体アニオンを表す。1 及び m は、いずれも、0 又は 1 のいずれかである整数を表し、両者がともに 0 になることはない。)

15

3. 有機金属錯体アニオンがアゾ系有機金属錯体アニオンである請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の光吸収剤。
4. 第二のポリメチン系色素が一般式 2 で表される請求の範囲第 1 項、第 2 項又は第 3 項に記載の光吸収剤。

一般式2:

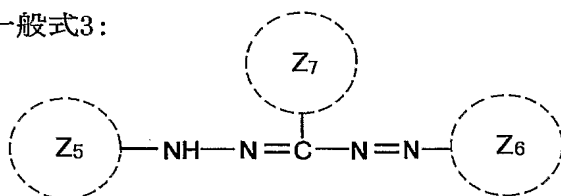


(一般式 2 において、 Z_3 は複素環を、また、 Z_4 は Z_3 と同じか異なる複素環又は芳香環を表し、それらの複素環及び芳香環は置換基を有していてもよい。 X_2^- は有機金属錯体アニオン以外の適宜アニオンを表す。

- 5 l 及び m は、いずれも、0 又は 1 のいずれかである整数を表し、両者がともに 0 になることはない。)

5. ホルマザン金属錯体が一般式 3 で表されるホルマザン化合物を配位子とする請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 3 項又は第 4 項に記載の光吸収剤。

一般式3:



10

(一般式 3 において、 Z_5 はピリジン環を、 Z_6 は複素環又は芳香環を、 Z_7 はピリジン環、フラン環又は脂肪族炭化水素基を表し、それらの複素環、芳香環、ピリジン環、フラン環及び脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。)

- 15 6. 第二のポリメチン系色素に対する第一のポリメチン系色素の重量比が 1 重量 % 以上である請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 3 項、第 4 項又は第 5 項に記載の光吸収剤。

7. 第一のポリメチン系色素と第二のポリメチン系色素の総量に対す

るホルマザン金属錯体の重量比が0.1重量%以上である請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項又は第6項に記載の光吸収剤。

5 8. 薄膜状態において波長700nm以下の可視光を実質的に吸収する請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項又は第7項に記載の光吸収剤。

9. 可視光を実質的に吸収する他の有機色素化合物を1又は複数含んでなる請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項又は第8項に記載の光吸収剤。

10 10. 他の有機色素化合物がペンタメチン系シアニン色素又はヘプタメチン系シアニン色素である請求の範囲第9項に記載の光吸収剤。

11. 請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項、第9項又は第10項のいずれかに記載の光吸収剤を含んでなる光記録媒体。

15 12. 請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項、第9項又は第10項のいずれかに記載の光吸収剤を用いて記録層を構成する請求項11に記載の光記録媒体。

13. 書込光として波長700nm以下の可視光を用いる請求の範囲第11項又は第12項に記載の光記録媒体。

20 14. 書込光として波長400乃至450nm又は630乃至680nm付近のレーザー光を用いる請求の範囲第11項、第12項又は第13項に記載の光記録媒体。

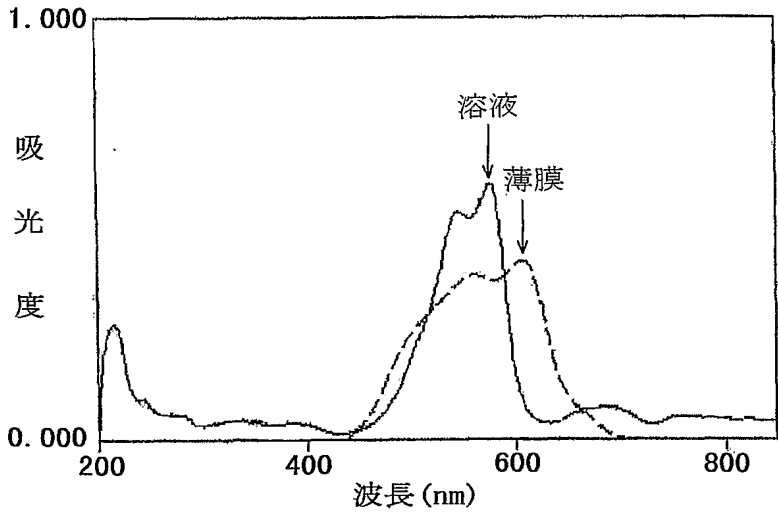
25 15. 有機色素化合物により記録層を構成し、かつ、書込光として波長700nm以下の可視光を用いる光記録媒体において、記録層が請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項、第9項又は第10項のいずれかに記載の光吸収剤を含んでなる熱変形型光記録媒体。

16. 有機金属錯体アニオンを対イオンとし、分子内にモノメチン鎖又はポリメチン鎖を有する第一のポリメチン系色素と、有機金属錯体アニオン以外のアニオンを対イオンとし、分子内にモノメチン鎖又はポリメチン鎖を有する第二のポリメチン系色素と、ホルマザン金属錯体とを含んでなる光記録媒体。

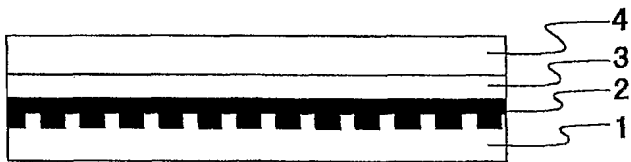
17. 基板上に請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項、第9項又は第10項のいずれかに記載の光吸収剤を含む均一な薄膜を形成する工程を経由する光記録媒体の製造方法。

18. 光吸収剤を弗化溶剤か、あるいは、弗化溶剤と非弗化溶剤との混液に溶解し、溶液を基板上に塗布することによって光吸収剤を含む均一な薄膜を形成する請求の範囲第17項に記載の光記録媒体の製造方法。

第 1 図



第 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K3/00, B41M5/26, G11B7/26, G11B7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K3/00, B41M5/26, G11B7/26, G11B7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98/28737 A1 (CIBA Specialty Chemicals Holding, Inc.), 02 July, 1998 (02.07.1998), Claim 6; page 20, CY-10, CY-13; examples B1-B5 & JP 2001-506933 A Claim 6; page 33, CY-10 to CY-13; examples B1-B5	1-18
Y	EP 1014354 A1 (TDK Corporation), 28 June, 2000 (28.06.2000), tables 1, E2, E3, E7 & WO 99/62064 A1 & JP 11-339334 A working examples 2, 3, 7	1-18
Y	JP 10-337958 A (Ricoh Company, Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.1998), working examples 41 to 45 (Family: none)	1-18
Y	JP 59-48189 A (Ricoh Company, Ltd.), 19 March, 1984 (19.03.1984), Claims (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
15 February, 2002 (15.02.02)

Date of mailing of the international search report
26 February, 2002 (26.02.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11107

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-168237 A (TDK Corporation), 20 June, 2000 (20.06.2000), Claim 2 (Family: none)	1-18
A	JP 2000-343821 A (TDK Corporation), 12 December, 2000 (12.12.2000), Par. No. [0036] (Family: none)	1-18
A	JP 11-250505 A (TDK Corporation), 17 September, 1999 (17.09.1999), table 1; sample No. 1-2 (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K3/00, B41M5/26, G11B7/26, G11B7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K3/00, B41M5/26, G11B7/26, G11B7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 98/28737 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 1998. 07. 02 Claim6, Page20, CY-10, CY-13, Example B1-B5 &JP 2001-506933 A, 請求項6, 第33頁CY-10及びCY-13, 例B1-B5	1-18
Y	EP 1014354 A1 (TDK Corporation) 2000. 06. 28 Table1, E2, E3, E7 &WO 99/62064 A1 &JP 11-339334 A, 実施例2, 3, 7	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 02. 02

国際調査報告の発送日

26.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 敏康

印

4 V

2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-337958 A(株式会社リコー)1998. 12. 22 実施例41-45 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 59-48189 A(株式会社リコー)1984. 03. 19 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2000-168237 A(ティーディーケイ株式会社)2000. 06. 20 請求項2 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2000-343821 A(ティーディーケイ株式会社)2000. 12. 12 【0036】 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 11-250505 A(ティーディーケイ株式会社)1999. 09. 17 表1, サンプルNo. 1-2 (ファミリーなし)	1-18